

Прогнозирование критических свойств и теплоемкости углеводородов по топологическим характеристикам их молекул

Аубекеров Тимур Мендбайулы

Коледин Олег Сергеевич

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Доломатов Михаил Юрьевич, д.х.н.

timur_1995@inbox.ru

Оценка физико-химических свойств углеводородов таких как молярная теплоемкость, критические параметры необходима для проведения проектных расчетов в химической технологии для решения научных задач. В настоящее время известен ряд способов расчета физико-химических свойств. Одним из них является метод определения физико-химических свойств углеводородов на основе молярной массы и критических параметров [1]. Однако недостатком метода является сложность расчета и ограничение точности в рядах изомеров. Также известен способ определения физико-химических свойств по потенциалам ионизации [2]. Недостатком такого способа является его ограниченность и применимость к узким рядам соединений.

Целью данной работы является разработка методики, позволяющей использовать теорию графов, с устранением перечисленных недостатков. Объектами исследования являются алканы, арены и алкены. В качестве топологических параметров [3] используется индекса Винера, индекс Рандича и функция от собственных значений топологической матрицы и индекса, учитывающий цис- и трансизомерию у алкенов. В качестве характеристики физико-химических свойств рассматривалась модель вида:

$$\Phi = \Phi(W, \rho, L, I) \quad (1)$$

где Φ – рассчитываемое физико-химическое свойство углеводорода;

W – индекс Винера;

L – сумма квадратов собственных значений топологической матрицы;

ρ – индекс Рандича;

I – индекс, учитывающий цис- и трансизомерию у алкенов.

Коэффициенты модели (1) были найдены методами многофакторного регрессионного анализа [2,3]. Точность полученных моделей в QSPR подходе оценивалась с помощью статистических характеристик, анализ показал, что полученная модель является адекватной. Вычисленная множественная корреляция превышает 0,97, что подтверждает сильную связь между топологическими индексами и физико-химическими свойствами углеводородов.

На языке программирования Maple 9 разработана соответствующая программа расчета некоторых топологических индексов и некоторых физико-химических свойств углеводородов, которая может быть использована в инженерных и научных расчетах.

Список публикаций:

[1] Ахметов, С.А., Гостенова Н.А. // Практикум по инженерным расчетам физико-химических свойств углеводородных систем. Уфа: Изд-во УГНТУ. 2006. С. 148.

[2] Дезорцев, С.В., Доломатов М.Ю., Шуткова С.А. // Башкирский химический журнал. 2012. Т. 19. № 2. С. 85.

[3] Станкевич М.И., Станкевич И.В., Зефирова Н.С. // Успехи химии. 1988. Т. 57. №3. С. 337.

Квантово-химические расчеты для исследования многослойных наноразмерных органических систем

Байбулова Галия Шафкатовна

Калимуллина Луиза Раяновна, Лачинов Алексей Николаевич

Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы

Лачинов Алексей Николаевич, д.ф.-м.н.

102galiya102@rambler.ru

Для прогнозирования свойств полимерных материалов и возможности их конкретного практического использования недостаточно знания о химической структуре, необходимы также знания об электронной структуре полимера.

В тонких пленках полиариленов при инъекции носителей заряда из электродов было обнаружено множество эффектов, связанных с переключением проводимости пленок из низкопроводящего состояния в

высокопроводящее [1]. Электронное переключение может быть индуцировано давлением, электрическим полем, магнитным полем, изменением граничных условий на контакте металл-полимер и так далее.

подавляющее большинство эффектов наблюдается в 2 типах структур: вертикальная пленочная структура металл/полимер/металл и продольная пленочная структура границы раздела полимер/полимер.

При этом свойства подобных структур зависят как от параметров контактирующих металлов, так и от энергетических характеристик полимеров. Зонные диаграммы показывают взаимосвязь между энергетическими параметрами полимеров и металлов.

В данной работе представлены комплексные исследования результатов квантово-химических расчетов (например, оценка энергетических параметров, влияние химической структуры полимеров на их свойства и др.) при изучении электронных свойств перспективных структур с точки зрения создания элементов микро- и нанoeлектроники. Это структуры, в которых наблюдается новый класс электронных явлений.

Для проведения расчетов были выбраны полуэмпирический метод AM1, ограниченный метод Хартри-Фока в базисном наборе 3-21 G(d) и 6-31 G (d), а также метод теории функционала плотности в приближении UB3LYP/6-31+G(d), реализованных в программах Firefly и Gaussian.

Большой интерес представляют результаты квантово-химических расчетов энергий сродства к электрону и потенциала ионизации комплексов мономер/газ. Полученные значения энергий (Табл.1) свидетельствуют о существенном влиянии кислорода на молекулу мономера. Так сродство к электрону комплекса мономера с кислородом изменяется практически в 2,5 раза по сравнению со сродством исходного мономера. Экспериментальные результаты также подтверждают, что влияние других газов минимально по сравнению с кислородом.

Таблица 1. Потенциал ионизации и сродство к электрону для комплексов мономер/газ.

	Мономер дифенилфталид (ДФ)	Комплекс ДФ/O ₂	Комплекс ДФ/Ag	Комплекс ДФ/He	Комплекс ДФ/CO ₂	Комплекс ДФ/N ₂
Потенциал ионизации (IP), эВ	6,93	6,35	6,94	6,94	6,95	6,94
Сродство к электрону (EA), эВ	1,75	4,35	1,75	1,76	1,83	1,77

В соответствии с моделью Свораковского [2] наличие примесных состояний с энергией сродства к электрону большего, чем в основном материале, приводит к формированию электронных ловушек глубиной ΔE .

Очевидно, что химическая структура полимеров также должна влиять на электронные параметры контакта металл/полимер и полимер/полимер. Однако неясно, какой из параметров (потенциал ионизации, энергия электронного сродства или оба параметра) будут определяющими. Для ответа на этот вопрос был осуществлен анализ влияния химической структуры полимеров на величину потенциального барьера путем исследования спектров поглощения и теоретической оценки методами квантово-химического моделирования ширины запрещенной зоны. Из полученных результатов следует, что с ростом потенциала ионизации и ширины запрещенной зоны E_g расщ увеличивается и высота потенциального барьера на границе металл/полимер.

При изучении влияния химической структуры полимеров на электрофизические свойства вдоль границы раздела полимер/полимер было получено, что вдоль границы раздела двух полимерных пленок возникает двумерная электронная подсистема. Определяющим механизмом в формировании такого высокопроводящего интерфейса является поверхностная поляризация, обусловленная спонтанным дипольным упорядочением боковых групп полимерных молекул.

Предложен способ прогнозирования эффективности использования тех или иных соединений в многослойных структурах.

Список публикаций:

- [1] Лачинов А. Н., Корнилов В. М., Загуренко Т. Г., Жеребов А. Ю. // ЖЭТФ. - 2006. - Т.129. - N 4. - С. 728-734.
[2] Sworakowski J. // Mol.Cryst. Liq. Cryst. - 1970. - № 11. - P. 1-11.